

(3)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345920

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/26  
B29C 47/06  
B32B 27/08  
C08K 5/09  
C08K 5/13  
C08L 29/04  
C08L 77/00  
// B29K 29:00

(21)Application number : 05-164013

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.06.1993

(72)Inventor : SHIBUYA MITSUO  
TOYOZUMI MASAHICO

(54) SAPONIFIED ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER RESIN COMPOSITION AND COEXTRUSION LAMINATE  
HAVING LAYER FORMED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. which does not gel during melt molding by compounding a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer, a specific polyamide, a hinderd phenol, and an aliph. carboxylic acid salt in a specified ratio, and to provide a coextrusion laminate of the compsn. with a polyamide.

CONSTITUTION: This resin compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. polymer component comprising 70-96wt.% saponified ethylene-vinyl acetate copolymer having an ethylene content of 20-60mol% and a degree of saponification of 90mol% or more and 30-4wt.% aliph. polyamide mainly comprising capramide units and having a ratio (Z) of the number of methylene groups to that of amido groups of 5.20-6.50 and a content of terminal carboxyl groups ( $\mu$ equivalent/g- polymer) (X) and a content of terminal amino groups (Y) satisfying the relation:  $Y < X + 5$ , 0.1-1 pt.wt. hindered phenol compd. based on 100 pts.wt. polymer component, and an alkaline earth metal salt of an aliph. carboxylic acid in an amt. of 0.5-15 $\mu$ mol (in terms of metal) per g of the polymer components.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3361359

[Date of registration] 18.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345920

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

C08L 23/26

LDM

B29C 47/06

8016-4F

B32B 27/08

8413-4F

C08K 5/09

5/13

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-164013

(22) 出願日 平成5年(1993)6月8日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 渋谷 光夫

兵庫県加古川市尾上町安田200-2

(72) 発明者 豊住 政彦

大阪府枚方市香里ヶ丘8-31-1

(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物および該組成物の層を含む共押出積層体

(57) 【要約】

【目的】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物をたとえばナイロン-6と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するような使い方をするときであっても、ゲルの発生や経時増粘を有効に防止できる樹脂組成物を提供すること、およびその樹脂組成物を用いた共押出積層体を提供することを目的とする。

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、カプロアミドを主たる成分とする脂肪族ポリアミドを末端調整剤を使用して末端調整した末端調整ポリアミド系樹脂(B)、ヒンダードフェノール系化合物(C)、および脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D) からなる樹脂組成物である。(A) と(B) との割合が重量比で70:30~96:4で、(A) と(B) との合計量に対する(C) の割合は0.1~1重量%、(A) と(B) との合計量に対する(D) の割合は金属換算で0.5~15  $\mu\text{mol/g}$  である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】エチレン含量 20～60 モル%、酢酸ビニル単位のケン化度 90 モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、カプロアミドを主たる構成単位とし、メチレン基数とアミド基数の比が

$$5.20 \leq \text{CH}_2 / \text{NHCO} \leq 6.50$$

を満足する脂肪族ポリアミドで、かつ末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 5$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は  $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ ) を満足するように調整してなる末端調整ポリアミド系樹脂(B)、ヒンダードフェノール系化合物(C)、および脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D) からなり、(A) と (B) との割合が重量比で 70 : 30～96 : 4 で、(A) と (B) との合計量に対する (C) の割合が 0.1～1 重量% で、(A) と (B) との合計量に対する (D) の割合が金属換算で 0.5～1.5  $\mu\text{mol/g}$  であることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物。

【請求項 2】請求項 1 の樹脂組成物の層を中間層に配し、ポリアミド系樹脂の層を両外層に配してなる共押出積層体。

【請求項 3】ポリアミド系樹脂がナイロン-6 と非晶性ポリアミドとのブレンド物である請求項 2 記載の共押出積層体。

【請求項 4】共押出積層体がレトルト殺菌またはボイル殺菌可能な包装材料である請求項 2 または 3 記載の積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と特定のポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物、およびその組成物の層を含む共押出積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリアミド系樹脂との組成物は、前者に基く酸素バリアー性、耐油性、耐溶剤性に、後者に基く耐衝撃性が付与された性質を有していることから、食品包装用のフィルム、シート、容器をはじめ、種々の用途に使用されている。殊に、この組成物の層を中間層に配し、ポリアミド系樹脂の層を両外層に配してなる共押出積層体は、レトルト殺菌またはボイル殺菌可能な包装材料としての用途が期待できる。

【0003】特開昭 54-78749 号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 60～95 重量%と、カプロアミドを主たる構成単位とし、かつメチレン基数とアミド基数の比が 5.2～6.5 である脂肪族共重合ポリアミド 5～40 重量%とからなる樹脂組成物が示されている。

【0004】特開昭 54-78750 号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 60～95 重量%と、カプロアミド単位を主たる構成単位とし芳香族および/または脂環族の構成単位を 5～50 重量%含有する共重合ポリアミド 5～40 重量%とからなる樹脂組成物が示されている。

【0005】特開昭 62-225535 号公報には、エチレン-ビニルアルコール共重合体(a) およびポリアミド(b) を、(a) および(b) の溶剤および周期律表第 I 族または第 II 族金属の水溶性塩を使用して均一に溶解した後、該溶剤を除去するようにしたエチレン-ビニルアルコール共重合体組成物の製法が示されている。周期律表第 I 族または第 II 族金属の水溶性塩とは、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムなどである。

【0006】特開平 4-76040 号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 60～95 重量%とポリアミド 5～40 重量%とよりなり、かつ該ポリアミドがカプロアミドと少なくとも 2 種の異なる脂肪族ポリアミドを不規則に共重合させて得られた融点が 120～200℃の範囲のものであり、さらに末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 0.5 \times 10^{-5}$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は  $\text{mol/g} \cdot \text{ポリマー}$ ) を満足する樹脂組成物が示されている。末端基量調整剤として炭素数 2～23 のカルボン酸、炭素数 2～22 のジアミンなどを用いることも示されている。

【0007】特開平 4-178447 号公報には、エチレン-ビニルアルコール共重合体 60～95 重量%とポリアミド 5～40 重量%とからなり、かつ該ポリアミドがカプロアミドを主たる構成単位とし、メチレン基数とアミド基数の比が

$$5.20 \leq \text{CH}_2 / \text{NHCO} \leq 6.50$$

を満足する脂肪族ポリアミドで、かつ末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 0.5 \times 10^{-5}$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は  $\text{mol/g} \cdot \text{ポリマー}$ ) を満足するように調整してなる融点が 160～215℃の樹脂組成物が示されている。

【0008】特願平 4-131237 号公報には、透湿度 40  $\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$  以上の値を有する樹脂外層(A)、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂 50～97 重量%と、ポリアミド系樹脂 45～3 重量%と、少なくとも一種の水溶性またはアルコール可溶性の金属化合物 0.005～5 重量%からなる組成物の層(B)、および透湿度 20  $\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$  以下の値を有する樹脂内層(C) からなるガスバリアー性多層包装体が示されている。ここで水溶性またはアルコール可溶性の金属化合物とは、具体的には、塩化リチウム、水酸化リチウム、塩化ナトリウム、水酸

化ナトリウム、塩化カリウム、水酸化カリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、塩化第 2 鉄、塩化亜鉛、ホウ酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどである。またこの公報には、酸化防止剤として、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール) 等を添加してもよいとの記載もある。

【0009】特開平 4-185322 号公報には、ポリアミド系樹脂層とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層とポリアミド系樹脂層とを備えてなる少なくとも 3 層構成を有すると共に、フラット状に製膜されかつ逐次 2 軸延伸されてなる多層フィルムにおける前記ポリアミド系樹脂層の少なくとも一層が、ナイロン 6 樹脂 50~95 重量%と非晶質系ポリアミド系樹脂 50~5 重量%との混合樹脂層である多層フィルムが示されている。

【0010】特公平 5-1819 号公報 (特開昭 62-22840 号公報) には、(i) エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と、(ii) 末端カルボキシル基 (-COOH) の数(A) と末端-CONRR' 基 (ただし、R は炭素数 1~22 の炭化水素基、R' は水素原子または炭素数 1~22 の炭化水素基) の数(B) との比が、 $100 \times (B) / [(A) + (B)] \geq 5$  を満足するポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物が示されている。この公報には、先に引用した特開昭 54-78749 号公報および特開昭 54-78750 号公報の樹脂組成物の持つ問題点についても言及がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物は、それぞれの樹脂の持つ特性が生かされることが期待されるが、この樹脂組成物は溶融成形時にゲルを発生しやすく、ロングラン成形が難しいという成形上の問題点がある。

【0012】上に多数引用した公報の発明は、ポリアミド系樹脂として低融点の共重合ポリアミドや末端調節ポリアミドを用いたり、両樹脂の予備混合を溶剤を用いて行ったり、金属化合物を併用したりするなどの工夫を行うことにより成形性の問題点を改善しようとするものであるが、工業的見地からはなお改良の余地があった。

【0013】殊に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物をナイロン-6 と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するような使い方をするとき、温度 230~250℃というような高温下での成形となるため、ゲルの発生防止や経時増粘防止の完全化を図る必要がある。

【0014】本発明は、このような背景下において、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とポリアミド系樹脂とからなる樹脂組成物をたとえばナイロン-6 と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するような使い方をするときであっても、ゲルの発生や経時増粘を有効に防止できる樹脂組成物を提供すること、およびそのような樹脂組成物を用いた共押出積層体を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系樹脂組成物は、エチレン含量 20~60 モル%、酢酸ビニル単位のケン化度 90 モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、カプロアミドを主たる構成単位とし、メチレン基数とアミド基数の比が

$$5.20 \leq \text{CH}_2 / \text{NHCO} \leq 6.50$$

を満足する脂肪族ポリアミドで、かつ末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 5$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は  $\mu\text{eq/g}$ ・ポリマー) を満足するように調整してなる末端調整ポリアミド系樹脂(B)、ヒンダードフェノール系化合物(C)、および脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D) からなり、(A) と (B) との割合が重量比で 70:30~96:4 で、(A) と (B) との合計量に対する (C) の割合が 0.1~1 重量%で、(A) と (B) との合計量に対する (D) の割合が金属換算で 0.5~1.5  $\mu\text{mol/g}$  であることを特徴とするものである。

【0016】本発明の共押出積層体は、上記の樹脂組成物の層を中間層に配し、ポリアミド系樹脂の層を両外層に配してなるものである。

【0017】以下本発明を詳細に説明する。

【0018】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A) としては、エチレン含量 20~60 モル% (好ましくは 25~55 モル%)、酢酸ビニル単位のケン化度 90 モル%以上 (好ましくは 95 モル%以上、さらに好ましくは 98 モル%以上) のものが用いられる。エチレン含量の過少は溶融成形性の低下を招き、エチレン含量の過多は酸素バリア性の低下を招く。ケン化度が上記範囲よりも小さいときは、酸素バリア性の低下を招く。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A) は、少量であれば、 $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、塩化ビニル、スチレンなどの他のコモノマーで「共重合変性」されていても差し支えない。また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など「後変性」されていても差し支えない。

【0019】末端調整ポリアミド系樹脂(B) としては、

カプロアミドを主たる構成単位とし、メチレン基数とアミド基数の比が

$$5.20 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 6.50$$

を満足する脂肪族ポリアミドで、かつ末端調整剤を使用して末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 5$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ )を満足するように調整したポリアミド系樹脂が用いられる。

【0020】このような末端調整ポリアミド系樹脂(B)を得るには、まずカプロアミド成分と他の脂肪族ポリアミドを共重合する。この共重合体中のカプロアミド単位は95~55重量%、殊に90~60重量%、なかんずく90~65重量%存在することが望ましく、カプロアミド単位が余りに少ないときはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)の改質効果が不足し、カプロアミド単位が余りに多いときはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)に混合して用いたときの溶融成形時の温度が高くなってロングラン成形にマイナスとなる。カプロアミド成分と共重合させる他の脂肪族ポリアミドとしては、炭素数6~12のアミノカルボン酸やラクタム、炭素数6~12の二塩基性酸、炭素数4~10のジアミンなどがあげられる。

【0021】上記共重合体のアミド基濃度は、メチレン基数とアミド基数の比が

$$5.20 \leq \text{CH}_2/\text{NHCO} \leq 6.50$$

の範囲内にあることが必要である。より好ましい範囲は5.20~6.00、殊に5.30~5.80である。そのためには、アミド基濃度が10以上の成分を全共重合体中に5重量%以上、好ましくは10重量%以上導入することが必要である。メチレン基数とアミド基数の比が上記範囲よりも小さいときにはロングラン成形性が損なわれ、上記範囲よりも多いときは共重合体中のカプロアミド単位が不足し、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)の改質効果が不足する。

【0022】上記共重合体の例としては、ナイロン6と、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610などからなる共重合体があげられ、特に、ナイロン6・12、ナイロン6・11、ナイロン6・66・12、ナイロン6・66・11などの共重合体が好ましい。共重合体の融点は160~215℃、特に165~215℃の範囲内にあることが望ましい。

【0023】上記共重合体はカルボキシル基とアミノ基を持つものであるが、この末端カルボキシル基含有量[X] および末端アミノ基含有量[Y] が

$$[Y] < [X] + 5$$

(ただし、[X]、[Y]の単位は $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ )を満足することが要求される。すなわち、分子中の末端カルボキシル基の含有量が末端調整剤により末端アミノ基の含有量よりも大きくなるように調整されねばならない。こ

の場合、末端アミノ基含有量[Y]の絶対値は70 $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下、殊に50 $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下であることが望ましい。末端アミノ基含有量[Y]が大きときはロングラン成形性の点で不利とある。一方、末端アミノ基含有量[Y]が少ないことは好ましいが、樹脂の製造が困難となるので、10 $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 程度にとどめるべきである。なお末端カルボキシル基含有量[X]の絶対値は、100 $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下、殊に70 $\mu\text{eq/g} \cdot \text{ポリマー}$ 以下とするのが適当である。

【0024】上記における末端調整剤としては、炭素数2~23のカルボン酸、炭素数2~20のジアミンが用いられる。

【0025】ここで炭素数2~23のモノカルボン酸としては、脂肪族モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ミリトレイン酸、パルメチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸、ベヘン酸等)、脂環式モノカルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸等)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸、トルイ酸、エチル安息香酸、フェニル酢酸等)などがあげられる。

【0026】炭素数2~20のジアミンとしては、脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミン、2,2,4(または2,4,4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン等)、脂環式ジアミン(シクロヘキサジエンジアミン、ビス-(4,4'-アミノシクロヘキシル)メタン等)、芳香族ジアミン(キシリレンジアミン等)などがあげられる。

【0027】また上記のモノカルボン酸のほかに、脂肪族ジカルボン酸(マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、テトラデカジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、ヘキサデセンジオン酸、オクタデカジオン酸、オクタデセンジオン酸、エイコサジオン酸、エイコセンジオン酸、ドコサジオン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸等)、脂環式ジカルボン酸(1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸等)などのジカルボン酸類を使用したり併用したりすることもできる。

【0028】末端調整剤の使用量は特に限定されないが、通常カルボキシル基の量がアミノ基の量よりも0.1~18meq/mol、好ましくは0.2~15meq/mol 過剰に用いる。末端調整剤の使用量が余りに少ないときはロングラ

ン成形性の改善効果が乏しく、一方余りに多いときは重合度の上昇が遅く、製造上好ましくない。

【0029】ポリアミドの重合度は、特に限定はされないが、JIS K6810に従って測定する相対粘度で1.7~4.0、殊に2.0~4.0であることが好ましい。

【0030】ポリアミドの重合方法としては、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、あるいはこれらを組み合わせた方法を採用することができる。

【0031】ヒンダードフェノール系化合物(C)としては、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*n*-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などがあげられる。

【0032】脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D)としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸など炭素数1~9程度の脂肪族カルボン酸のベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩があげられ、特に炭素数2~4の脂肪族カルボン酸のマグネシウム塩とカルシウム塩が重要である。

【0033】本発明の樹脂組成物は、上に述べたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)、末端調整ポリアミド系樹脂(B)、ヒンダードフェノール系化合物(C)、および脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D)からなる。

【0034】ここで(A)と(B)との割合は重量比で70:30~96:4の範囲にあることが必要であり、末端調整ポリアミド系樹脂(B)の割合が過少の場合はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)の耐ボイル性等の改良効果が十分に現われず、末端調整ポリアミド系樹脂(B)の割合が過多の場合はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)の有する酸素バリアー性、その他の特質が損なわれる。

【0035】ヒンダードフェノール系化合物(C)の割合は、(A)と(B)との合計量に対し0.1~1重量%の範囲にあることが必要である。ヒンダードフェノール系化合物(C)の割合が上記範囲よりも少ないときは、酸化防止

性が不足するため成形中に酸化性ゲルを生じやすくなる。一方その割合が上記範囲より多くしても酸化性ゲルの抑制効果は一定限度以上には上らず、またコスト的に不利となる。

【0036】さらに、脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D)の割合は、(A)と(B)との合計量に対し、金属換算で0.5~15μmol/gであることが必要であり、その過少は熔融粘度の上昇を招き、その過多は、かえって成形時にゲルの発生や発泡を生じさせたり、フィルムの着色や成形性の不安定化を招くことがある。

【0037】上記樹脂組成物には、可塑剤、安定剤、フィラー、着色剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤などの添加剤を配合することもできる。特に滑剤として、たとえば、エチレンビス脂肪酸(炭素数16~18)アマイド、高級脂肪酸(炭素数8~22)アマイド、ポリエチレンワックス、高分子エステル、脂肪酸エステルや、ヒドロキシ脂肪酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸金属塩などを配合することが望ましい。

【0038】上記樹脂組成物は、熔融成形によりフィルム、シート、容器などの形状に成形される。熔融成形法としては、押出成形法(ブロー成形法、押出コーティング法を含む)、射出成形法をはじめとする任意の熔融成形法が採用される。

【0039】上記樹脂組成物は、これを中間層に配し、ポリアミド系樹脂を両外層に配するようにして多層共押出成形することにより積層体を得るときに特に有用である。ここでポリアミド系樹脂としては、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-7、ナイロン-11、ナイロン-12をはじめとする各種のナイロンがあげられるが、ナイロン-6と非晶性ポリアミドとのブレンド物が特に重要である。ポリアミド系樹脂のほか、他の樹脂層を両外層のうちの少なくとも一方に配することもできる。

【0040】得られた共押出積層体は、レトルト殺菌またはボイル殺菌可能な包装材料として有用である。

【0041】

【作用】本発明においては、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)に配合する樹脂として特殊なポリアミド系樹脂である末端調整ポリアミド系樹脂(B)を用い、かつ助剤としてヒンダードフェノール系樹脂(C)と脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D)を併用している。

【0042】そのため、この樹脂組成物を成形温度の高いナイロン-6と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するような使い方をするときであっても、成形時の温度が230~250℃という高温下での成形となるにもかかわらず酸化性ゲルの発生や経時増粘が有効に防止され、ロングラン成形が可能となる。

【0043】またこの樹脂組成物をナイロン-6と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するとき、層間密

10

20

30

40

50

着性も顕著に改善されるので、その共押出により得られた包装材料をレトルト殺菌やボイル殺菌に供してもデラミネーションを生じない。

【0044】

【実施例】以下実施例をあげて本発明をさらに説明する。

【0045】実施例1～6、比較例1～6

〈末端調整ポリアミド系樹脂(B)の準備〉

B-1: ナイロン6・12 (重量比90/10) を末端調節剤としての安息香酸で末端調節したもの  
末端カルボキシル基含有量[X] 38  $\mu\text{eq/g}$   
末端アミノ基含有量[Y] 22  $\mu\text{eq/g}$   
メチレン基数とアミド基数の比 ( $\text{CH}_2/\text{NHC}$ ) : 5.35  
融点: 211℃

【0046】B-2: ナイロン6・12 (重量比80/20) を末端調節剤としてのステアリン酸で末端調節したもの

末端カルボキシル基含有量[X] 47  $\mu\text{eq/g}$   
末端アミノ基含有量[Y] 17  $\mu\text{eq/g}$   
メチレン基数とアミド基数の比 ( $\text{CH}_2/\text{NHC}$ ) : 5.70  
融点: 195℃

【0047】B-3: ナイロン6・66・12 (重量比75/15/10) を末端調節剤としての安息香酸で末端調節したもの

末端カルボキシル基含有量[X] 45  $\mu\text{eq/g}$   
末端アミノ基含有量[Y] 38  $\mu\text{eq/g}$   
メチレン基数とアミド基数の比 ( $\text{CH}_2/\text{NHC}$ ) : 5.38  
融点: 178℃

【0048】〈他の原料の準備〉

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)

A-1: エチレン含量32モル%、酢酸ビニル単位のケン化度99.5モル%、メルトインデックス=3 (210℃) のエチレン-酢酸ビニル共重合体

【0049】ヒンダードフェノール系化合物(C)

C-1: N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミド) (チバ・ガイギー社製の「イルガノックス1098」)

C-2: 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン (チバ・ガイギー社製の「イルガノックス1330」)

C-3: ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (チバ・ガイギー社製の「イルガノックス1010」)

【0050】脂肪族カルボン酸アルカリ土類金属塩(D)

D-1: 酢酸マグネシウム4水和物

D-2: プロピオン酸カルシウム

D-3: 酪酸マグネシウム

【0051】〈単層熔融成形〉上記(C)成分と(D)成分

とを(A)成分に添加後、二軸押出機または単軸押出機により熔融押出した後、冷却し、ペレット化した。さらに(B)成分を添加してヘンシェルミキサーにて予備混合してから、Tダイを備えた押出機に供給して熔融混練し、厚さ50  $\mu\text{m}$  のフィルムを製膜した。押出成形条件は下記のように設定した。

押出機: 40mm径押出機

スクリー: フルフライト型

押出温度: 押出機温度230℃、ダイ温度250℃

10 スクリュー回転数: 40rpm

【0052】〈共押出成形〉ナイロン-6樹脂90重量%と非晶質ポリアミド10重量%とを含有するポリアミド系樹脂Yと、実施例または比較例の樹脂組成物とを、温度250℃に設定したTダイよりY/X/Yの層構成となるように共押出し、冷却水の循環するチルロールにより冷却してフラット状の3層フィルムを得た。その後、90℃のロール延伸機により3倍に延伸し、さらに140℃の雰囲気中のテンター延伸機により3.5倍延伸、続いて同テンターにより幅4%程度縮小させつつ210℃での雰囲気中で熱固定した。得られたフィルムの厚みはY/X/Y=5/10/5 ( $\mu\text{m}$ )であった。

【0053】〈評価項目と評価方法〉

溶解粘度比

キャピログラフ (東洋精機株式会社製) を用いて、温度250℃、剪断速度122  $\text{sec}^{-1}$  の条件下で40分間滞留後の粘度 $\eta_{40}$ と10分間滞留後の粘度 $\eta_{10}$ とを測定し、そのときの溶解粘度比 $\eta_{40}/\eta_{10}$ を求めた。

【0054】ゲル化分率

各組成物のペレットを250℃×20分、ギヤオープン中で空気雰囲気下に加熱劣化させ、ギ酸不溶分よりゲル化分率を求めた。ゲル化分率が2%未満の場合を○、2%以上2.5%未満の場合を△、2.5%以上の場合を×と判定した。

【0055】ロングラン成形性

上記の単層熔融成形において長時間成形を行い、フィルム面上にゲル化物が出現するようになる時間でロングラン成形性を判定した。実施例1の場合を○とし、これよりやや劣るものを△、明らかに劣るものを×というように相対評価した。

【0056】耐ボイル性

上記の共押出成形で得られた3層フィルムを用い、95℃×30分の条件で熱水中に浸漬したときのフィルム外観およびデラミネーションの有無を評価した。処理前後で透明性に変化がなくかつデラミネーションを生じない場合を○と判定した。

【0057】耐レトルト性

上記の共押出成形で得られた3層フィルムを121℃水蒸気雰囲気中で30分保持したときのフィルム外観およびデラミネーションの有無を評価した。処理前後で透明性に変化がなくかつデラミネーションを生じない場合を

○と判定した。

【0058】〈条件および結果〉実施例1～6および比較例1～6の条件および結果を表1～3に示す。(C)成分の配合量は(A)成分と(B)成分の合計量に対するものである。(D)成分の項の記載は、アルカリ土類金属の種

類と、(A)成分と(B)成分の合計量に対するアルカリ土類金属の添加量( $\mu\text{mol/g}$ )である。

【0059】

【表1】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
(A)成分	A-1	90部	A-1	80部	A-1	70部	A-1	70部
(B)成分	B-1	10部	B-1	20部	B-1	30部	B-1	30部
(C)成分	C-1	4000ppm	C-3	4000ppm	C-2	4000ppm	C-1	4000ppm
(D)成分	D-1	Mg 1.5	D-1	Mg 2.0	D-3	Mg 2.5	D-2	Ca 6.5
熔融粘度比	1.15		0.95		0.97		0.99	
ゲル化分率	○		○		○		○	
ロングラン成形	○		○		○		○	
耐ボイル性	○		○		○		○	
耐レトルト性	○		○		○		○	

【0060】

【表2】

	実施例5		実施例6		比較例1		比較例2	
(A)成分	A-1	90部	A-1	90部	A-1	80部	A-1	80部
(B)成分	B-2	10部	B-3	10部	B-1	20部	B-1	20部
(C)成分	C-2	4000ppm	C-1	4000ppm	—	—	C-3	4000ppm
(D)成分	D-1	Mg 1.5	D-2	Ca 4.0	—	—	—	—
熔融粘度比	1.05		1.1		2.3		2.0	
ゲル化分率	○		○		×		△	
ロングラン成形	○		○		×		×	
耐ボイル性	○		○		○		○	
耐レトルト性	○		○		○		○	

【0061】

【表3】

	比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
(A)成分	A-1	80部	A-1	90部	A-1	90部	A-1	90部
(B)成分	B-1	20部	B-1	10部	B-2	10部	B-1	10部
(C)成分	—	—	C-1	4000ppm	C-2	500ppm	C-1	4000ppm
(D)成分	D-1	Mg 2.5	D-3	Mg 16	D-2	Ca 4.0	D'	Na 3.0
熔融粘度比	0.97		測定不能		1.08		2.5	
ゲル化分率	×		○		×		×	
ロングラン成形	△		吐出不安定		△		×	
耐ボイル性	○		○		○		○	
耐レトルト性	○		○		○		○	

(D'は酢酸ナトリウム)

【0062】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、これを成形温度の高いナイロン6と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するような使い方をするときであっても、成形時の温度が230～250℃という高温下での成形となるにもかかわらず酸化性ゲルの発生や経時増粘が有効に

防止され、ロングラン成形が可能となる。

【0063】またこの樹脂組成物をナイロン6と非晶性ポリアミドとのブレンド物と共押出するとき、層間密着性も顕著に改善されるので、その共押出により得られた包装材料をレトルト殺菌やボイル殺菌に供してもデラミネーションを生じない。



## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 8 月 1 6 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 9

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 9】上記樹脂組成物は、これを中間層に配し、ポリアミド系樹脂を両外層に配するようにして多層共押出成形することにより積層体を得るときに特に有用である。ここでポリアミド系樹脂としては、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-7、ナイロン-11、ナイロン-12をはじめとする各種のナイロンがあげられるが、ナイロン-6と非晶性ポリアミドとのブレンド物が特に重要である。ポリアミド系樹脂のほか、他の樹脂

層を両外層のうちの少なくとも一方に配することもできる。上記樹脂組成物は、多層共押出成形する際、ロングラン成形性等の点より該組成物の樹脂温度 2 3 5 ~ 2 5 5 ℃で成形することが好ましい。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 4 8】〈他の原料の準備〉

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A)

A-1 : エチレン含量 3 2 モル%、酢酸ビニル単位のケン化度 9 9 . 5 モル%、メルトインデックス = 3 ( 2 1 0 ℃ ) のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 29/04

77/00

L Q S

// B 2 9 K 29:00

4 F